



TITLE:

粉体粒度の沈降分析 : 特に自動粒度測定器に就いて

AUTHOR(S):

水渡, 英二; 荒川, 正文

CITATION:

水渡, 英二 ...[et al]. 粉体粒度の沈降分析 : 特に自動粒度測定器に就いて. 京都大学化学研究所報告 1950, 22: 7-17

ISSUE DATE:

1950-09-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/74166>

RIGHT:

2. 粉体粒度の沈降分析

特に自動粒度測定器に就いて

水 渡 英 二
荒 川 正 文

Sedimentometric Analysis for the Determination of the Distribution of Particle Size of Powder “Automatically Recording Sedimentation Balance”

Eiji Suito and Masafumi Arakawa

Determination of the particle size of powder is very important in industrial as well as theoretical use. There are various measuring methods, among which the sedimentation method is generally adopted. We have invented a very simple and precise apparatus, “an automatically recording sedimentation balance” for this purpose, as expressed by Stokes law.

As the old apparatuses are too complicated, we have devised an improved apparatus, quite new and of very simple mechanism for general industrial use. By means of this apparatus, we examined the fundamental problem of sedimental analysis, especially the effect of peptiser and the concentration of suspension and obtained some examples applicable for practical use. The results obtained on several samples of powder by this method showed good agreement with those by other methods.

In short, this is a very simple and accurate measuring apparatus to determine the distribution curve of particle size between 40μ and 0.5μ .

1. 緒 言

粉体の粒度は粉体を使用する工業，例えば窯業，塗料顔料工業，ゴム，ヴィニール等の合成樹脂工業，製紙業（充填剤），人絹工業（艶消剤），電池（電極材料），研磨剤，薬品等の諸工業に於て，又土木，農業方面の土壌分析に於て極めて重要な問題である。それ故従来種々の測定法が行われ例えば篩別法，沈降法，風篩法，顕微鏡法，流通法，吸着法，X線法，光の散乱による方法等が用いられている¹⁾。これらの方法は各々特徴をもちどの方法が最も優秀であるということは出来ず，測定しようとする試料粉末の状態，使用目的等に最も適した方法を選ぶべきである。しかし以上の方法の中でも沈降法は原理的に簡単であり，使用範囲も廣く，且つ相當に正確であるので廣く用いられている。

2. 沈降法の原理及び解析法

沈降法とは粉体粒子が液体中に沈降するときその沈降速度と粒子の大きさとの間に一定の関係があることを利用するものである。これを基礎とする沈降法則に二三のものがある。

粒子径が相当に大きい場合には Newton の沈降則に従ふ。即ち沈降速度 V は次式であらわされる。

$$V = \sqrt{\frac{\pi g r (d_1 - d_2)}{6\phi d_2}} \quad \dots\dots\dots(1)$$

茲に g ; 重力
 r ; 粒子の半径
 d_1 ; 粒子の比重
 d_2 ; 媒液の比重
 ϕ ; 抵抗係数

微粒子に対しては一般に Stokes 式が用いられる。即ち、

$$V = \frac{H}{T} = \frac{2g(d_1 - d_2)}{9\eta} \cdot r^2 \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$r = \sqrt{\frac{9\eta V}{2g(d_1 - d_2)}} \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$\text{又} \quad T = K \cdot \frac{1}{r^2} \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$\text{但し} \quad K = \frac{9H\eta}{2g(d_1 - d_2)}$$

茲に H ; 沈降距離
 T ; 沈降時間
 η ; 粘性係数

この式は粒子があまり小さくても、大きくても誤差が入ってくる。最もよく適用されるのは粒子半径が $0.5 \sim 20\mu$ の範囲であると云われている。 0.5μ 程度より小さくなると粒子のブラウン運動等に依る、誤差が相当に効いて来るためである。この法則には粒子が球状であると言う假定が入っているが Andreasen, Odén 等は球状でない粒子に対しても Stokes の法則は適用出来ることを報告した²⁾。又、我々の実験でもそれを確かめることが出来た。(後述)

この他 Goldstein の式³⁾、Oseen 等の補正式⁴⁾及び Schöne の実験式⁵⁾等がある。

以上の如く粒子の大きさと落下速度の間には一定の関係があるから何等かの方法で粒子の落下速度を測定すればそれから粒子の大きさが知れる。即ち試料の沈降量と時間との関係を図示する沈降曲線を求め、それを解析することにより粒度分布曲線が得られる。

今、簡単に分散系が一樣の大きさの粒子から成っている場合には沈降量 W は時間に比例して直線的に増加する。従つて、その沈降量と時間の関係は第1図(a)の様な直線で示される。而して t 時間後の点 P に於て完全に沈降してしまつたことになる。若し粒子の大きさが2種類からなつてゐる時には各粒子は夫々独立に直線的に沈降するからこの沈降量と時間の関係は第1図(b)の様な折線で示される。即ち OP の部分は A, B 2種の粉末が一緒に沈降している部分であり、 P に於ては A は完全に沈降してしまひ、その先は B のみの沈降を示すから B の沈降曲線 OB に平行であり、 Q に於て B も完全に沈降してしまふ。 P 点は時間 t_1 に於ける A の沈降量 t_1A と B の沈降量 $t_1C=AP$ との和であるべきである。今 PQ を延長して縦軸を截る点を X とすると $OX=CP=t_1A$ なる故 OX は A の完全沈降量を示す。従つて全沈降量 OY と OX との差 XY が B の總量である。更に粒子径の種類が多くなつた場合にも同様の関係が成立する。即ち第1図(c)に於て、 OX は t_1 時間で完全に沈降する粒子径 r_1 の粒子の總量であり XY は t_1 と t_2 との間で完全に沈降する粒子径が r_1 と r_2 の間の粒子の總量を示す。実際の沈降曲線に於ては沈降量の時間的経過は普通第1図(d)の様な曲線として得られる。この沈降曲線上に夫々 r_1, r_2, r_3, \dots の粒子沈降時間 t_1, t_2, t_3, \dots (Stokesの式から求める)に対応する点 P_1, P_2, P_3, \dots をとり、その各々から切線を引いてその縦軸を切る点を X, Y, Z とすると図(c)の場合と同様に夫々 r_1, r_2, r_3, \dots の粒子の沈降量を知ることが出来る。斯の如くして多くの粒子半径に就いて微分沈降量を求めて粒子径分布曲線が得られる。

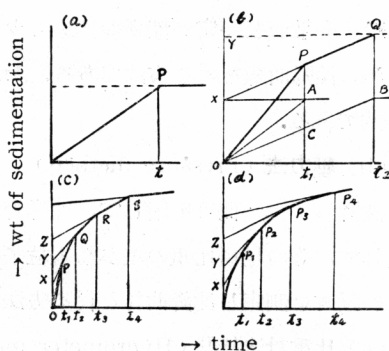


Fig 1

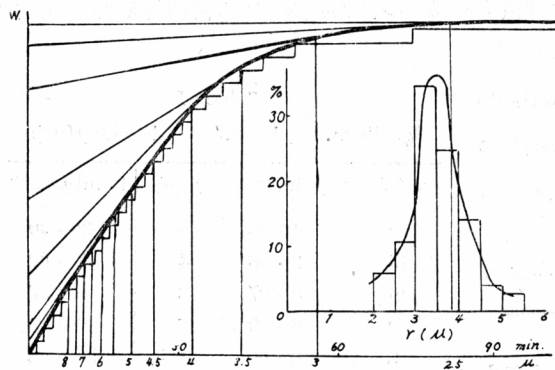


Fig 2 (a) An example of size distribution curve for a suspension of calcium carbonate by sedimentation method

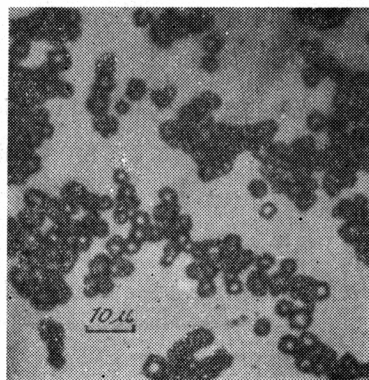


Fig 2 (b) Microphotograph of calcium carbonate particles

沈降曲線（沈降量 W と沈降時間 $T(\text{min})$ ）即ち粒子径 $r(\mu)$ との関係図）及びこれを解析して得た粒子径分布曲線（粒子径 $r(\mu)$ とその百分率との関係図）は第2図（a）の如くである。これは特殊の反應條件で生成させた立方体の粒子のよく揃つた炭酸石灰の粒度分布曲線であつて先に述べた様に Stokes の式が立方体にも適用出来ることを示す一つの例である。顯微鏡写真第2図（b）と比較してその測定値がよく一致していることがわかる。

3. 測定法

この様な沈降曲線を得るために多くの方法が用いられており、その主要なものとして次の如き方法がある⁶⁾。

（a）ピペット法（Pipette method）

粉末分散液を一定の深さの処から少量づつ或る時間毎に吸ひ上げ定量して、その濃度の変化から沈降曲線を得る方法である。Andreasen のピペット⁷⁾ 及び Köhn のピペット⁸⁾ が代表的である。

（b）壓力法（Pressure method）

沈降管に細い側管を附して、沈降管中には粉末試料の懸濁液を入れ側管中には媒液のみを入れて、その見掛比重の差が粉末粒子の沈降に従ひ変化する爲に側管の液面が移動するからこの動きを測定し沈降曲線を得る方法である。Wiegner 法⁹⁾、Kelley 法¹⁰⁾ が有名である。

（c）比重計法^{11,12)}（Hydrometer method）

粉末懸濁液に比重計を浮べて置いて見掛の比重が粒子の沈降に従つて小となるのを測定して沈降曲線を得る方法である。

（d）天秤法^{13,14)}（Balance method）

沈降容器中に天秤の皿を沈めその上に沈積する粉末の目方を測つて沈降曲線を得る方法である。

（e）光学的法^{15,16)}（Turbidimetric method）

光電管により沈降による粉末懸濁液の濁りの変化を読みそれから沈降曲線を得る方法である

（f）振子法¹⁷⁾

沈降管を振子運動させてその週期の変化から求める方法である。

沈降法は粒子の自然沈降によるものであるから粒子が微小な程測定に長時間を要する。一例として炭酸石灰に就いて Stokes の式により計

Table I

H=10cm. $d_1=2.7$ $d_2=1.0(\text{H}_2\text{O})$			
$r(\mu)$	$t(\text{min. sec})$	$r(\mu)$	$t(\text{min. sec})$
20	1.16	5	20.30
15	2.16	4	32.02
10	5.07	3	56.57
9	6.19	2	128.03
8	8.00	1.5	227.48
7	10.27	1	512.35
6	14.14	0.5	2050.00

算した結果を第1表に示す。(沈降を促進するために遠心器を用いる方法があるが、これは本報に於ては触れないことにする。)この様に測定に長時間を要し、又種々の人的誤差が入るので自動的に粒子の沈降状態を記録しようと云う試みは従来幾つか試みられている。

4. 自記沈降分析装置

自記沈降分析装置として従来行われた方法を簡単に述べると次の如くである。圧力法の側管の液面変化を、¹⁸⁾¹⁹⁾²⁰⁾²¹⁾又は比重計法に於ける比重計の動きを²²⁾、光学的に拡大撮影して時計で廻轉する印画紙上に記録する方法がある。これらは装置としては比較的簡單であるが高價な印画紙を使用せねばならず、その上現像操作等に手間がかかる欠点がある。天秤法に依る自記装置は古く Svedberg,²³⁾ Odén²⁴⁾等²⁵⁾²⁶⁾²⁷⁾により又我國でも笠井氏等²⁸⁾に依り製作されているが、いずれも非常に複雑であり一般に廣く利用されるに到らなかつた。以上のような状態であるので我々は例えば工場の一隅でも簡単に測定が出来る様な取扱いの便利な天秤による自動粒度測定器を試作した²⁹⁾。

その構造及び動作の概略は第3図の如くである。

Aは沈降管である。この中に測定しようとする粉体の懸濁液を入れる。粒子が沈降して皿Bに沈積すると天秤Cは傾いて接点Pが触れ電磁石Dが動いてラッチェットEを外し円板Fが一駒だけ動きその周囲の小孔に予め入れてある分銅(ball)をOの小孔から天秤に補給するので天秤はもとの位置にもどり接点が開いてEがもとにもどる。円板の軸にはブリーGを附して糸を巻きその先に錘Hが附してあるのでEが外れ円板Fが廻轉すると錘Hの先に附したペンJが一定距離だけ動く。次に粉体が皿B上に分銅の目方に等しいだけ沈積すると同様の動作を繰返し時計Wで廻轉するドラムK上に階段状のグラフを画く。この階段の角を順次接続すると沈降曲線が得られるからそれを前述の如く解析すると粒度分布曲線が得られる。(第2図(a)参照)時計とドラムの歯車の組合せを変えることによりドラ

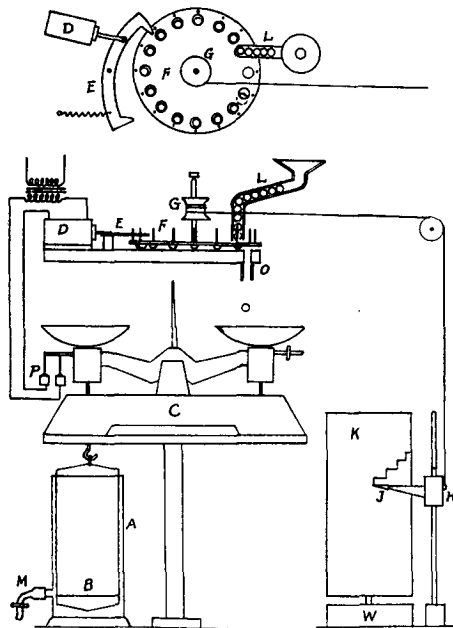


Fig 3 Diagram of arrangement for apparatus

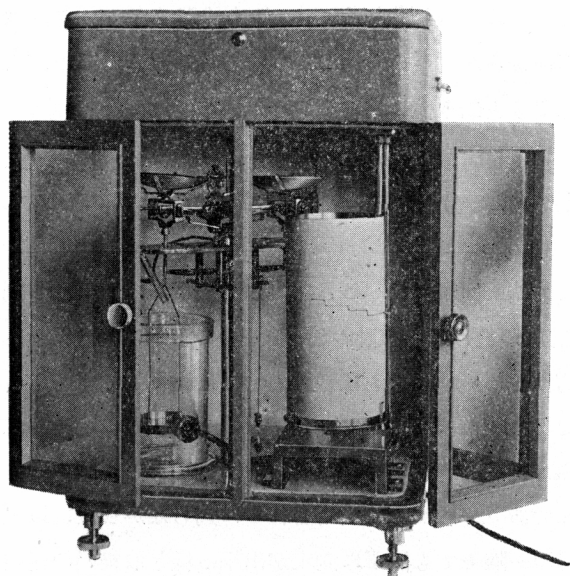


Fig 4 The outside view of the
"Automatic Recording
Sedimentation Balance"

△の廻轉時間は適当に変えることが出来る。分銅は ball bearing の ball を用い円板の孔に入れて置くだけでは不足であるから円板の上に附した硝子管L中に余分の ball を入れて円板の廻轉に従い孔の空所に順次 ball を補給する様にした。試料が殆ど沈降しても尚多少浮遊してゐる粒子があるからMの小孔から皿の面以上の液を流し出してよく振盪し、その一定量(約10cc)をビペットで吸ひ蒸発乾燥して未だ沈降せずに浮遊してゐた粒子の量を計算する。

従来の装置では分銅の補給の度に記録紙上に点を印し、後でその点の間隔を測つて沈降曲線を得るものが多かったがこの機構のものでは直ちに記録紙上に曲線が得られることが従来のものと異なる特徴である³⁰⁾。又著しく簡単であり第4図の如く普通の化学天秤大のケースに収め使用に便とした。(島津製作所製品)天秤の感度は 50mg で ball は 一個の重量が130mg のものを使用し、時計の廻轉は 2時間, 6時間, 12時間の 3種とした。測定範囲は大体標準篩の 325mesh 以下即ち約 40μ から 0.5μ 位の間を目標としたが媒液の選定等により更に廣い範囲の測定も出来ると思われる。

5. 測 定 の 條 件

沈降分析に於て最も問題となるのは粒子の凝集を防ぐことである。若し試料粉体が媒液中で完全に單粒子に分散せずに幾つかの粒子の集つた大きな塊として落下している場合には測定結果にはその集合粒子が大きな單粒子としてあらわれるので著しい誤差を與えることになる。これを避けるために分散媒や解膠剤, 分散濃度, 分散方法等の選定に就いて充分な吟味を必要とする。

分散媒としては測定しようとする試料により適当な液を用いねばならない。普通に用いられるものは水であるが、例えば亞酸化鉛等の様に水中で直ちに化学変化を起すものとか、ベントナイトの様に膨潤する様なものには水は用いられないから他の適当な溶媒を用いねばならない。水を使用する場合にも水だけでは粒子の凝集が問題になるので適当な解膠剤を加え

る³¹⁾³²⁾。解膠剤としては従来よくアムモニア、苛性ソーダ等のアルカリの非常に稀薄な溶液³³⁾や水硝子、枸橼酸ソーダ²⁸⁾、焦性磷酸ソーダ³⁴⁾、メタ磷酸ソーダ等が用いられているが、我々の実験によると大抵の無機物粉体に対してはアルカリの稀薄溶液は殆んど効果が無く枸橼酸ソーダ、焦性磷酸ソーダ、メタ磷酸ソーダは効果的であつた。これ等解膠剤の影響は第5図に示す通りでメタ磷酸ソーダの 0.003mol 溶液が最も有効であり、これを媒液として行つた測定結果が他の二、三の粒度測定法による値と一番よく一致している。

ここに示した例は炭酸石灰に就いてのものであるが亜鉛華、酸化チタン、辨柄、タルク、及び珪石、長石等の粉碎物その他一般粘土類等の普通の無機工業粉末に対しても同様の傾向が見られメタ磷酸ソーダ 0.003mol 位の濃度のものが最も適当であると思われる。

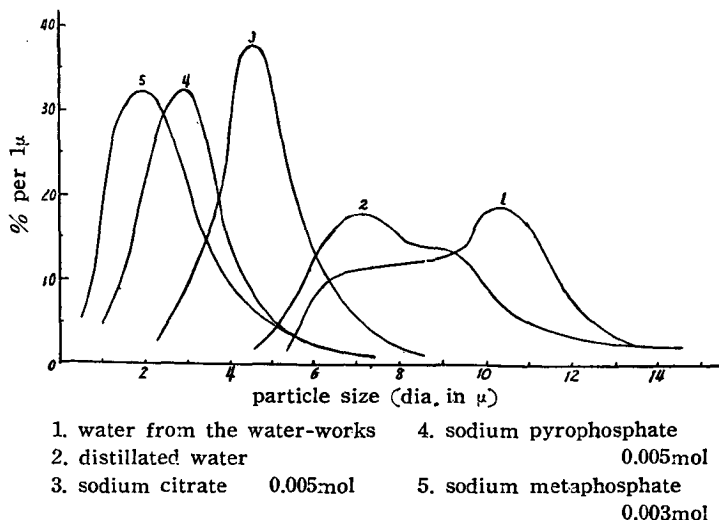


Fig 5 Effect of Peptisers

次に分散液の濃度であるが、これはあまり濃厚であると分散している粒子相互の衝突等の作用があり凝集の原因となり易い。然しながら装置の性質上あまり薄くすると天秤に感ずる

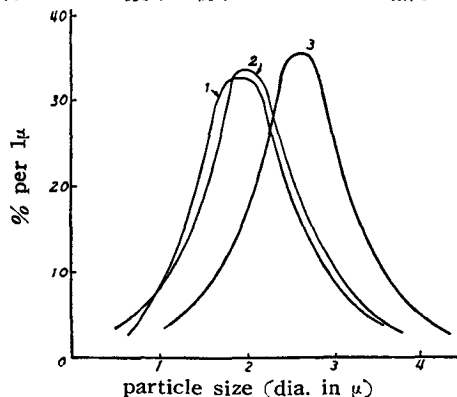


Fig 6 Effect of concentration of suspension

1. 2.5% 3. 10%
2. 5%

粉体量が減少して測定精度が下がってくる。

これは天秤法に限らず圧力法でも比重計法でも同様である。それ故適当な濃度を定める必要がある。実験の結果例えば炭酸石灰に就いて行つた濃度の影響は第6図の様になり10%(重量%)では5%の場合に比して明らかに凝集しているが2.5%と5%との差は実験誤差程度である。この濃度は出来るだけ濃い方が測定に便なる爲5%の濃度を採用した。

尚、測定中の温度変化の影響がある。これには例へば日光の直射等により沈降管の一部が特

に温度の変化をきたして対流を生じそのために粒子の自由沈降が妨害されることがある。又全体的な温度変化は媒液の粘性係数及び密度に影響する。この変化は Stokes の式(4)式に於けるKの値に入つて来るので、この変化のために例えば比重 2.0, $r=1\mu$ の粒子が純水中で 10cm の距離を沈降するに要する時間と温度との関係は第7図の様になる³⁵⁾。例えば 15°C から 20°C に水温が変化した場合その沈降時間に約 1 時間45分の差があることになる。従つて沈降管は成可く温度を一定に保たねばならない。

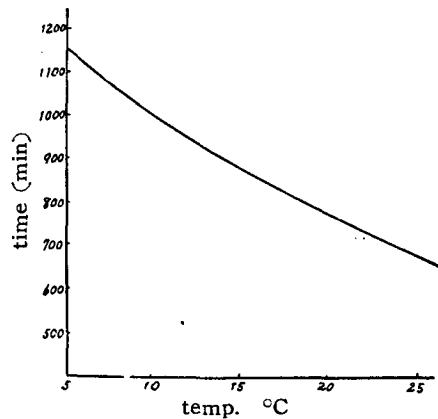


Fig 7 Relation between the time of sedimentation and temperature (H: 10cm. s.g. of particle: 2.0 r: 1μ)

6. 本装置による測定例

本装置による二、三の測定例を示せば次の如くである。

(a) 炭酸バリウムに就いて沈降容積とその粒度分布の関係を求めると第8図に示す様な結果が得られた。沈降容積法は工業材料粉体の微細度測定に廣く用いられている方法であつて粉体試料の一定量を一定量の水に分散させその一定時間後沈降した試料の容積からその微細度を定める方法である。勿論粒度分布は測定出来ず試料の量や放置時間及び、使用する水の性質により異なり目安にし

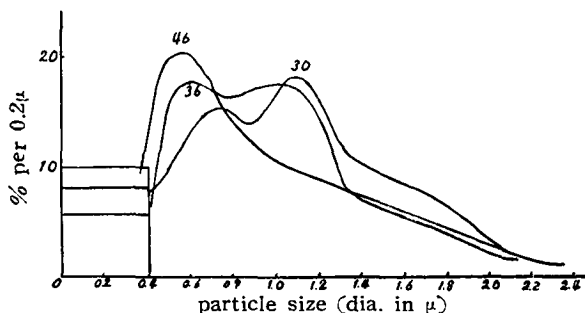


Fig 8 Relation between the sedimentation volume and the particle size distribution

かならない。曲線に附した数字が夫々の沈降容積であるが、この結果から見ると大体粒子が微細な程沈降容積は大きくなつてゐる。

(b) X線増感紙用螢光物質のタングステン酸カルシウムの粒度分布を第9図に示した。螢光物質として最も必要な性質はその輝度であるが、この結果から見ると輝度³⁶⁾は粒子が細かいものよりも粒子が均一であるものの方が大きいと云ふ傾向が見られる。測定試料が少ないからはつきりしたことは云えない。

(c) 粉碎機構に就いて行つた実験を述べる。

第10及び11図に夫々珪石及び長石の粉碎時間(曲線に附した数値, hr) と粒度分布の関係を

示した。試料は 300~325# の間の粉末を小型 ball mill で 10~100 時間粉碎したものである。ここに興味のあるのは粉碎物の粒度分布曲線に二つの山が生じそれが最初は粒子径の大きい方の山が多いのが粉碎の進むのにつれて漸次粒子径の小さい方の山が多くなり大きい方の山が小さくなり、且つ全体として粒子径の小さくなる方へ進行して行く。これは 兵頭氏³⁷⁾ に依り鉛粉の粉碎過程中見出された現象と同様である。同氏はこの現象を ball の衝撃による粒子の割れと粒子相互の摩擦による摩滅の二つに分けて考え粒子径の大きい方の山は粒子が数個に割れて生じたもので粒子径の小さい方は摩耗により生じた微粒子であるとした。このことに就いてはなほ実験を重ねなければ明確な判断は下せないと思われる。

この他電池電極材料の鉛粉、タングステン、モリブデン、酸化チタン、辨柄、亜鉛華、炭酸石灰、セメント、粘土、等に就いても行つた。

7. 他の測定法との比較

この装置により得られた結果を同一試料に就いて著者が他の

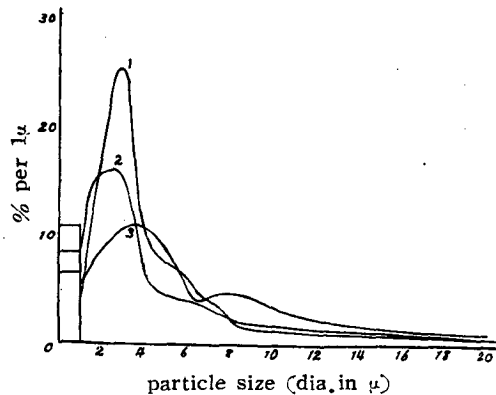


Fig 9 Relation between the distribution curve and the brightness of CaWO_4 (brightness-sample 1: 12, 2: 10, 3: 10)

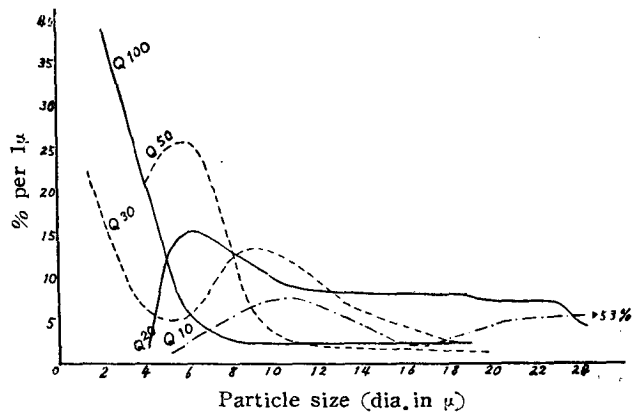


Fig 10 Relation between the process of crush and the particle size distribution (a) Quartz

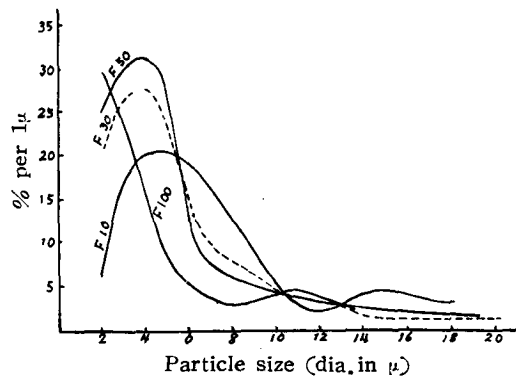


Fig 11 Relation between the process of crush and the particle size distribution (b) Feldspar

測定法即ち顯微鏡法，吸着法，通氣法等で得た値³⁸⁾と比較して見ると第2表の如くである。

Table II
Comparison of mean radius(μ), by sedimentation method
and other methods.

Sample	Method	Sedimentation method	Microscopic method	Permeability method	Adsorption method
CaCO ₃ · 1		1.8	1.5	1.6	1.3
〃 · 5		3	2	2.28	2.1
〃 · 10		4.3	5	2.75	4.1
〃 · X		0.6	0.04*	0.78	0.14
〃 · U		3.5	3	—	—
〃 · L.U.S.P.		2.5	2	1.17	—
〃 · Caltec M		1.8	1.8	0.98	—
〃 · K		5	5	—	—
BaCO ₃		0.6	0.5	—	—
CaWO ₄		3	2.5	—	—
Talc. (crush)		2.5	5	2.37	—
Kaolin (crush)		1.0	1.0	—	—

* Electron microscopy.

表面積に換算してそれから求めた平均粒子径である。この表から見ると大体どの方法による値もよい一致を示しているが炭酸石灰Xのみは電子顯微鏡に依る値と非常に異つた値を示している。これは單粒子が凝集して大きな二次粒子を作り、それが一つの粒子として出ているのであつて、この様な膠質粒子に対しては分散が非常に困難であり若し十分に分散しても沈降しないから沈降法は不適當である。

胡粉に就いて求めた沈降法による粒度分布曲線と顯微鏡法による粒度分布曲線を比較すると第12図の様になり実験誤差の範囲で良く一致している。又先に述べた(第2図)粒子径のよく揃つた炭酸石灰の顯微鏡との比較からもその精度は可成り信用し得ると思われる。

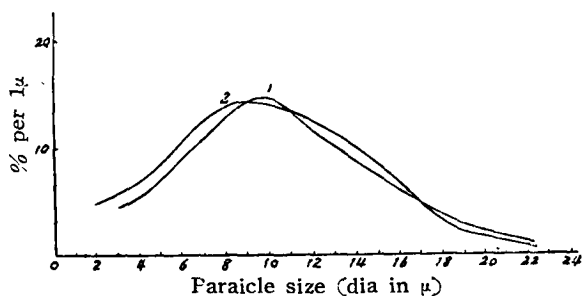


Fig 12 Comparison of the sedimentation method (1) and the microscopic method (2)

8. 結 言

以上の様な結果から媒液，濃度等の測定條件を適當に選定すれば本装置により相當に正確な粒度分布の測定が可能であると思われる。媒液及び分散剤を選定すると云うことは前に述べた様に沈降法に於て最も重要な問題であり我々もあらゆる粉体試料に対する媒液及び分散

剤を十分に検討していないのでそれ等は今後に残された問題として研究を進めたいと思う。
しかし本器は粉体の諸性質を知る上に正確な粒度分布を必要とする研究には勿論、粉体製造
工業及び利用工業に於ける品質検査に適していると信ずる。 (1950—7—30)

文 献

- 1) 水渡英二：粉体及粉末冶金，3 (1949)，19；
同：化学の領域，3 (1949) 329 参照
- 2) A. H. M. Andreasen：Koll. Z. 48 (1929) 175
- 3) 中條金兵衛：窯協誌 47 (1939) 248
- 4) C. W. Oseen：Ark. Mat. Astrom. Fys. 6 Nr. 29. (1910)，7, Nr 9-12, (1911)
- 5) E. Schöne：Üben Schlämmanalyse, Berlin (1867)
- 6) H. Gessner：Die Schlämmanalyse, Leipzig (1931)
- 7) A. H. M. Andreasen：Koll. Beih. 27 (1928) 405
- 8) M. Kühn：Landw. Jahrb. 67 (1928) 485
- 9) G. Wiegner：Landw Versuchsstat., 91 (1918) 41.
- 10) W. J. Kelly：Ind. Eng. Chem., 16 (1924) 928
- 11) G. J. Bouyoucos：Soil Science., 23 (1926) 319, 343.
- 12) A. Klein：Am. Soc. Test. Mat., Symposium (1941)
- 13) S. Odén：Koll. Z. 18 (1916) 33, 26 (1920) 100；Proc. Roy. Soc., 44 (1924) 93.
- 14) von. Johnson：Soil Science, 19 (1925) 1
- 15) L. A. Wagner：Proc. Am. Soc. Test. Mat., 33 (1933) 553.
- 16) D. W. Kent-Jones, E. G. Richardson, and R. C. Spalding：J. Ind. Chem. Soc., 58 (1939) 261
- 17) McMillen：Ind. Eng. Chem., 13 (1941) 475
- 18) G. Wiegner：Koll. Z., 38 (1926) 115
- 19) D. G. Sumner：Trans. Farad. Soc., 28 (1932) 20
- 20) Knapp：Ind. Eng. Chem., 6 (1934) 66
- 21) Kanmermayer：Ind. Eng. Chem., 13 (1941) 335
- 22) Lukirsky and Kosman：J. Soc. Chem. Ind. Trans., 46 (1927) 21
- 23) T. Svedberg and Rinde：J. Am. Chem. Soc. 45 (1923) 943
- 24) S. Odén：Soil Science., 19 (1925) 19
- 15) Johnson：Soil. Science., 19 (1925) 20
- 26) Bishop：J. Res. Mat. Bureau. Stand., 12 (1934) 173
- 27) Muller and Garman：Ind. Eng. Chem., 10 (1936) 436
- 28) 笠井，滝井：大阪工業試験所報告，第11回 17号 (1931)
- 29) 水渡英二，荒川正文：化研業績発表会発表 (昭24年 6月)；化研講演集 第19集 (1949) 43
- 30) 水渡英二，荒川正文：特許，昭25—2747
- 31) E. E. Bauer：Proc. Am. Soc. Test. Mat., 38 (1933) 575
- 32) A. K. Johnson & F. H. Norton：J. Am. Ceram. Soc., 24 (1941) 189
- 33) Whitney and Alonzo-Straw：J. Am. Chem. Soc. 29 (1907)
- 34) A. Chawala：Zerkleinerungs-chemie., Koll. Beih. 31 (1930) 222
- 35) 水渡英二，荒川正文：関西工学聯合講演会発表 (昭19年10月)
- 36) 西川邦男 (島津製作所) 測定.
- 37) 兵頭正：鉛電池極板用材料の研究，第2部，横須賀海軍廠 (昭19)
- 38) 水渡英二，荒川正文：未発表

(昭和25年 7月25日受理)